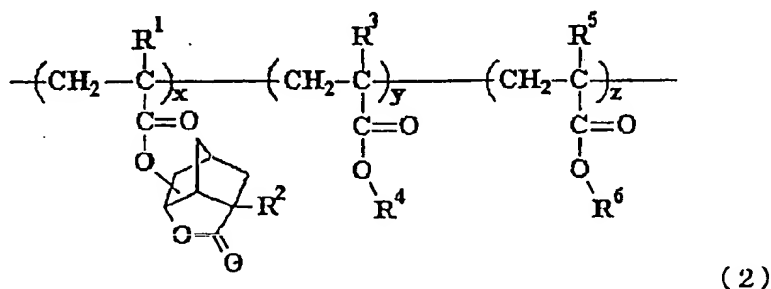




(51) 国際特許分類 C07D 307/77, C08F 220/28, G03F 7/039, 7/004	A1	(11) 国際公開番号 WO00/01684 (43) 国際公開日 2000年1月13日(13.01.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03580 (22) 国際出願日 1999年7月2日(02.07.99) (30) 優先権データ 特願平10/188853 1998年7月3日(03.07.98) JP 特願平10/328491 1998年11月18日(18.11.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本電気株式会社(NEC CORPORATION)[JP/JP] 〒108-8001 東京都港区芝5丁目7番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 前田勝美(MAEDA, Katsumi)[JP/JP] 岩佐繁之(IWASA, Shigeyuki)[JP/JP] 中野嘉一郎(NAKANO, Kaichiro)[JP/JP] 長谷川悦雄(HASEGAWA, Etsuo)[JP/JP] 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo, (JP)		(74) 代理人 若林 忠, 外(WAKABAYASHI, Tadashi et al.) 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 KR, US 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: (METH)ACRYLATE DERIVATIVES BEARING LACTONE STRUCTURE, POLYMERS, PHOTORESIST COMPOSITIONS AND PROCESS OF FORMING PATTERNS WITH THE SAME (54) 発明の名称 ラクトン構造を有する (メタ) アクリレート誘導体、重合体、フォトレジスト組成物、及びそれを用いたパターン形成方法 <div style="text-align: center;"> <p>(2)</p> </div> (57) Abstract Photoresist materials for lithography with light having a wavelength of 220 nm or below, characterized by containing at least a polymer represented by general formula (2) and a photoacid generator generating an acid through exposure, wherein R ¹ , R ² , R ³ and R ⁵ are each hydrogen or methyl; R ⁴ is a group cleavable by an acid, C ₇ -C ₁₃ bridged cyclic hydrocarbyl having a group cleavable by an acid, carboxylated C ₇ -C ₁₃ hydrocarbyl or epoxidized C ₃ -C ₁₃ hydrocarbyl; R ⁶ is hydrogen or carboxylated C ₇ -C ₁₃ bridged cyclic hydrocarbyl; and x, y and z are arbitrary numbers satisfying the relationships: x + y + z = 1, 0 < x ≤ 1, 0 ≤ y < 1 and 0 ≤ z < 1, the number-average molecular weight of the polymer ranging from 2000 to 200000.		

(57)要約

この発明は式(2)で示される重合体、及び露光により酸を発生する光酸発生剤を少なくとも含有することを特徴とする220nm以下の光を用いたリソグラフィ用のフォトリソ材料を提供する。



上式において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 は水素原子またはメチル基、 R^4 は酸により分解する基、酸により分解する基を有する炭素数7～13の有橋環式炭化水素基、カルボキシル基を有する炭素数7～13の炭化水素基、またはエポキシ基を有する炭素数3～13の炭化水素基、 R^6 は水素原子、またはカルボキシル基を有する炭素数7～13の有橋環式炭化水素基を表す。また x 、 y 、 z はそれぞれ $x + y + z = 1$ 、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ を満たす任意の数で重合体の重量平均分子量は2000～200000である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EES エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	EES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	HR クロアチア	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HU ハンガリー	共和国	TR トルコ
CC 中央アフリカ	ID インドネシア	マリ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	IE アイルランド	ML モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IL イスラエル	MR モリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IN インド	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IS アイスランド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IT イタリア	NE ニジェール	VN ヴイエトナム
CR コスタ・リカ	JP 日本	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	KE ケニア	NO ノルウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KG キルギスタン	NZ ニュージーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェコ	KP 北朝鮮	PL ポーランド	
DE ドイツ	KR 韓国	PT ポルトガル	
DK デンマーク		RO ルーマニア	

明細書

ラクトン構造を有する（メタ）アクリレート誘導体、重合体、
フォトレジスト組成物、及びそれを用いたパターン形成方法

5 発明の属する技術分野

本発明は、新規な（メタ）アクリレート誘導体及びそれらの重合体、特に波長が220nm以下の遠紫外光を露光光とするフォトレジスト材料に用いられる樹脂の製造に有用な化合物、そのフォトレジスト材料およびパターン形成方法に関するものである。

10

従来の技術

半導体デバイスに代表されるハーフミクロンオーダーの微細加工を必要とする各種電子デバイス製造の分野では、デバイスのより一層の高密度化、高集積化の要求が高まっている。そのため、微細パターン形成のためのフォトリソグラフィ技術に対する要求がますます厳しくなっている。

15

特に0.18 μ m以下の加工技術を必要とする1Gビット以上の集積度を持つDRAMの製造には、ArFエキシマレーザ（193nm）を用いたフォトリソグラフィの利用が最近考えられている[ドナルド C. ホッファーら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー（Journal of Photopolymer Science and Technology）、9巻（3号）、387頁～397頁（1996年）]。このためArF光を用いたフォトリソグラフィに対応するレジスト材料の開発が望まれている。

20

このArF露光用レジストの開発に際しては、レーザの原料であるガスの寿命が短いこと、レーザ装置自体が高価であるなどなどから、レーザのコストパフォーマンスの向上を満たす必要がある。このため、加工寸法の微細化

25

に対応する高解像性に加え、高感度化への要求が高い。

レジストの高感度化の方法として、感光剤である光酸発生剤を利用した化学増幅型レジストがよく知られている。例えば代表的な例として、特開平 2-27660 号公報には、トリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアルセナートとポリ（*p*-tert-ブトキシカルボニルオキシ- α -メチルスチレン）の組み合わせからなるレジストが記載されている。このような化学増幅型レジストは現在 KrF エキシマレーザ用レジストに広く用いられている [例えば、ヒロシ イトー、C. グラントウイルソン、アメリカン・ケミカル・ソサイアティ・シンポジウム・シリーズ 242 巻、11 頁～23 頁（1984 年）]。化学増幅型レジストの特徴は、含有成分である光酸発生剤から光照射により発生したプロトン酸が、露光後の加熱処理によりレジスト樹脂などと酸触媒反応を起こすことである。このようにして光反応効率（一光子あたりの反応）が 1 未満の従来のレジストに比べて飛躍的な高感度化を達成している。現在では開発されるレジストの大半が化学増幅型である。

しかし、ArF エキシマレーザ光に代表される 220 nm 以下の短波長光を用いたリソグラフィーの場合、微細パターンを形成するためのレジストには従来の材料では満足できない新たな特性、すなわち 220 nm 以下の露光光に対する高透明性とドライエッチング耐性が必要とされている。

従来の g 線（438 nm）、i 線（365 nm）、KrF エキシマレーザ（248 nm）用のフォトリソレジスト材料の樹脂成分としてはノボラック樹脂またはポリ（*p*-ビニルフェノール）など構造単位中に芳香環を有する樹脂が利用されており、この芳香環のドライエッチング耐性により樹脂のエッチング耐性を維持できた。またネガ型レジスト材料ではさらに架橋剤が添加されており、架橋剤としては、例えば、2,6-ジ（4'-アジドベンザル）-4-メチルシクロヘキサノンや 3,3'-ジアジドジフェニルスルホン等のアジド化合物やメチロールメラミン樹脂が利用されている。しかし、芳香環を有す

る樹脂は220 nm以下の波長の光に対する光吸収が極めて強い。そのため、レジスト表面で大部分の露光光が吸収され、露光光が基板まで透過しないため、微細なレジストパターンの形成ができず従来樹脂をそのまま220 nm以下の短波長光を用いたフォトリソグラフィーには適用できない。従って、

5 芳香環を含まず且つエッチング耐性を有し、220 nm以下の波長に対して透明なレジスト材料が切望されている。

ArFエキシマレーザ光(193 nm)に対し透明性をもち、なおかつドライエッチング耐性を持つ高分子化合物として、脂環族高分子であるアダマンチルメタクリレート単位を持つ共重合体[武智ら、ジャーナル・オブ・フ

10 ोटポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(Journal of Photopolymer Science and Technology)、5巻(3号)、439頁~446頁(1992年)]やイソボルニルメタクリレート単位を持つ共重合体[R. D. アレン(R. D. Allen)ら、

15 urnal of Photopolymer Science and Technology)、8巻(4号)、623頁~636頁(1995年)、および9巻(3号)、465頁~474頁(1996年)]等が提案されている。

しかし、前者の樹脂において用いられている脂環基を有する(メタ)アクリレート誘導体は基板密着性を有する極性基(例えば、カルボキシル基、ヒドロキシル基等)を有していない。このため脂環基を有するモノマーの単独重合体では、疎水性が強く被加工基板(例えば、シリコン基板)との密着性が悪く、均一な塗布膜を再現性よく形成することは困難である。さらにドライエッチング耐性を有するアダマンタン含有残基、イソボルニル含有残基、又

20 はメンチル含有残基単位中に露光前後での溶解度差を発現しうる残基を有し

25 ていないので露光によりパターンを形成できない。そのため前者樹脂をポジ

- 型レジストに用いるにはヒープチルメタクリレートやテトラヒドロメタクリレートなどの溶解度差を発揮しうるモノマーやメタクリル酸のような基板密着性を持つモノマーとの共重合体とすることにより初めてレジストの樹脂成分として利用できる。しかし、モノマー含有率は約50モル%必要であり、モノマー単位のドライエッチング耐性が著しく低い、脂環基によるドライエッチング耐性効果が著しく低下し、耐ドライエッチング性樹脂としての実用性に乏しい。

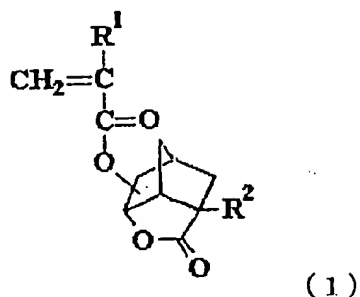
発明の概要

- そこで本発明は、波長が220nm以下の露光光、特に180nm～220nmの露光光を用いたリソグラフィーに用いられる透明性およびエッチング耐性に優れた高感度のポジティブおよびネガティブフォトリソレジスト材料を提供することを目的とする。

- また、別な目的はこれらのフォトリソレジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することである。

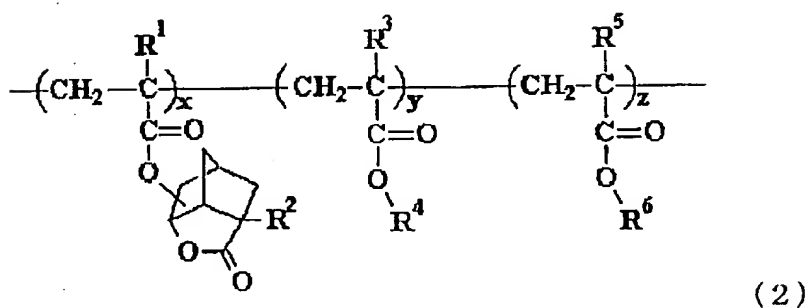
さらに別な目的はこれらの材料に使用する新規な(メタ)アクリレート誘導体およびポリマーを提供することである。

- すなわち、本発明の第一の態様は一般式(1)で表される(メタ)アクリレート誘導体を重合性化合物と共重合させることよりなる重合体と露光により酸を発生する光酸発生剤とを少なくとも含有することを特徴とするポジティブまたはネガティブフォトリソレジスト材料である。



上式において、 R^1 、 R^2 は水素原子、またはメチル基を表す。

上記の共重合による重合体は下記一般式(2)で例示される。



5

上式において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 は水素原子またはメチル基、 R^4 は酸により分解する基、酸により分解する基を有する炭素数7～13の有橋環式炭化水素基、カルボキシル基を有する炭素数7～13の有橋環式炭化水素基、またはエポキシ基を有する炭素数3～13の炭化水素基、 R^6 は水素原子、炭素数1～12の炭化水素基またはカルボキシル基を有する炭素数7～13の有橋環式炭化水素基を表す。また x 、 y 、 z はそれぞれ $x + y + z = 1$ 、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ を満たす任意の数である。

さらに前記材料には多価アルコールを含有することを含む。

本発明の第二の態様は 前記のフォトレジスト材料を被加工基板上に塗布する工程、180～220 nmの波長の光で露光する工程、ベークを行う工

程、及び現像を行う工程を少なくとも有することを特徴とするパターン形成方法を提案するものであり、露光光がA r Fエキシマレーザ光であることを含む。

本発明の第三の態様は、一般式(1)で表される(メタ)アクリレート誘導体およびこの一般式(1)で表される(メタ)アクリレート誘導体と、他の重合性化合物とを共重合させることからなる重合体を提供することである。

本発明の重合体はドライエッチング耐性、透明性に優れ、更に本発明の重合体を用いたレジスト材料は解像度、基板密着性に優れており、半導体素子製造に必要な微細パターン形成が可能である。

10

図面の簡単な説明

図1(A)～(D)は本発明のネガ型レジストパターン形成方法を示した断面図である。図中1は被加工基板、2はレジスト膜、3はマスク、4は架橋した領域を示す。

15

発明の詳細な説明

前記一般式(1)において、 R^1 、 R^2 は水素原子またはメチル基である。

一般式(2)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 は水素原子またはメチル基である。 R^4 は酸により分解する基、酸により分解する基を有する炭素数7～13の有橋環式炭化水素基、またはカルボキシル基を有する炭素数7～13の有橋環式炭化水素基またはエポキシ基を有する炭素数3～13の炭化水素基である。 R^6 は水素原子、炭素数1～12の炭化水素基、またはカルボキシル基を有する炭素数7～13の有橋環式炭化水素基である。

20

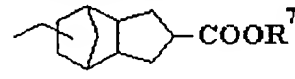
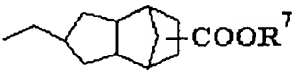
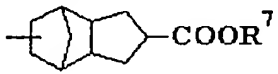
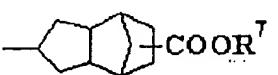
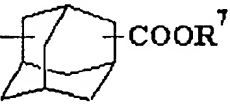
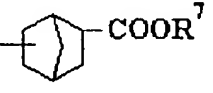
酸により分解する基の具体的な例は、 α -ブチル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基、4-メトキシテトラヒドロピラン-4-イル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1

25

5 -プロポキシエチル基、3-オキシシクロヘキシル基、2-メチル-2-アダマンチル基、8-メチル-8-トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デシル基、または1, 2, 7, 7-テトラメチル-2-ノルボルニル基、2-アセトキシメンチル基、2-ヒドロキシメンチル基、1-メチル-1-シクロヘキシルエチル基等が挙げられるがこれらだけに限定されるものではない。

10 酸により分解する基を有する炭素数7～13の有橋環式炭化水素基またはカルボキシル基を有する炭素数7～13の有橋環式炭化水素基の具体的な例は、表1に示すようなカルボキシル基またはエステル基を有するトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デシルメチル基、トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基、イソボルニル基、テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデシル基、メチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデシル基等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【表1】

	基の化学構造
カルボキシル基またはエステル基を持つトリシクロ [5.2.1.0 ^{2,6}] デシルメチル基	 or 
カルボキシル基またはエステル基を持つトリシクロ [5.2.1.0 ^{2,6}] デシル基	 or 
カルボキシル基またはエステル基を持つアダマンチル基	
カルボキシル基またはエステル基を持つノルボルニル基	

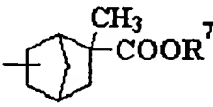
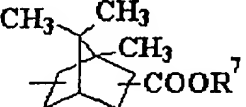
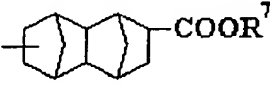
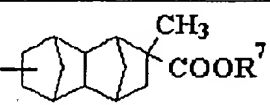
カルボキシ基またはエステル基を持つメチルノルボルニル基	
カルボキシ基またはエステル基を持つイソボルニル基	
カルボキシ基またはエステル基を持つテトラシクロ [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}] ドデシル基	
カルボキシ基またはエステル基を持つメチルテトラシクロ [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}] ドデシル基	

表 1 中の R⁷ は水素または酸により分解する基であり、後者の具体的な例は、
 t-ブチル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-
 イル基、4-メトキシテトラヒドロピラン-4-イル基、1-エトキシエ
 5 チル基、1-ブトキシエチル基、1-プロポキシエチル基、3-オキシシク
 ロヘキシル基、2-メチル-2-アダマンチル基、8-メチル-8-トリシ
 クロ [5.2.1.0^{2,6}] デシル基、または 1, 2, 7, 7-テトラメチル-2-ノ
 ルボルニル基、2-アセトキシメンチル基、2-ヒドロキシメンチル基、1
 -メチル-1-シクロヘキシルエチル基等が挙げられるがこれらだけに限定
 10 されるものではない。

エポキシ基を有する炭素数 3 ~ 13 の炭化水素基は、具体的には表 2 に示
 すようなグリシジル基、3, 4-エポキシ-1-シクロヘキシルメチル基、
 5, 6-エポキシ-2-ノルボルニル基、5 (6)-エポキシエチル-2-
 ノルボルニル基、5, 6-エポキシ-2-ノルボルニルメチル基、3, 4-
 15 エポキシトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デシル基、3, 4-エポキシトリシクロ [5.2.
 1.0^{2,6}] デシルオキシエチル基、3, 4-エポキシテトラシクロ
 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデシル基、3, 4-エポキシテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデシルメチル基等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【表 2】

R ⁴	基の化学構造
グリシジル基	
3, 4-エポキシ-1-シクロヘキシルメチル基	
5, 6-エポキシ-2-ノルボルニル基	
5(6)-エポキシエチル-2-ノルボルニル基	
5, 6-エポキシ-2-ノルボルニルメチル基	
3, 4-エポキシトリシクロ [5.2.1.0 ^{2,6}] デシル基	
3, 4-エポキシトリシクロ [5.2.1.0 ^{2,6}] デシルオキシエチル基	
3, 4-エポキシテトラシクロ [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}] ドデシル基	
3, 4-エポキシテトラシクロ [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}] ドデシルメチル基	

5

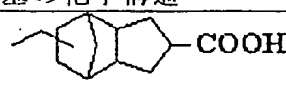

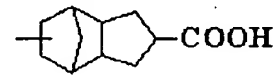
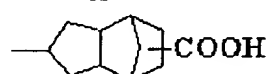
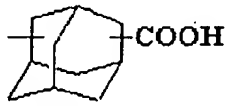
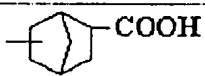
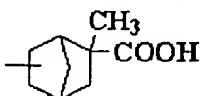
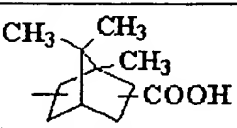
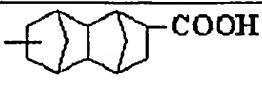
R⁶ のうち炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基は、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]

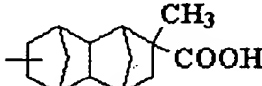
ドデシル基等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

R⁶のうちカルボキシル基を有する炭素数7～13の有橋環式炭化水素基は、具体的には表3に示すようなカルボキシトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デシルメチル基、カルボキシトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デシル基、カルボキシアダマンチル基、カルボキシノルボルニル基、カルボキシメチルノルボルニル基、カルボキシイソボルニル基、カルボキシテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデシル基等が挙げられるがこれらだけに限定されるものではない。

10

【表3】

	基の化学構造
カルボキシトリシクロ [5.2.1.0 ^{2,6}] デシルメチル基	 or 
カルボキシトリシクロ [5.2.1.0 ^{2,6}] デシル基	 or 
カルボキシアダマンチル基	
カルボキシノルボルニル基	
カルボキシメチルノルボルニル基	
カルボキシイソボルニル基	
カルボキシテトラシクロ [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}] ドデシル基	

カルボキシ メチルテトラシクロ [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}] ドデシル基	
--------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------

本発明に用いる重合体は、原料である（メタ）アクリレートモノマーをラジカル重合、イオン重合などの通常の重合方法によって得ることができる。例えば乾燥テトラヒドロフラン中、不活性ガス（アルゴン、窒素など）雰囲気下、適当なラジカル重合開始剤〔例えばアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）〕を加えて50～70℃で0.5～12時間加熱攪拌することにより得られる。また本発明の重合体の重量平均分子量は2000～200000であり、より好ましくは3000～100000である。また共重合体のモノマーの仕込み割合およびその他の重合条件を選定することにより任意の共

5

10

なお、重合体の原料であるカルボキシ基を有する炭素数7～13の有橋環式炭化水素基を持つ（メタ）アクリレートモノマーは、発明者らが既に開示した特開平8-259626号公報に記載の方法により得られる。またエポキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマーのうち、例えば3,4-エポキシトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デシルアクリレートはジシクロペンテニルアクリレートを経酸中過酢酸でエポキシ化反応に供することで得られる。同様にして5,6-エポキシ-2-ノルボルニルメタクリレートは5-ノルボルネン-2-メタクリレートを経酸中過酢酸でエポキシ化反応に供することで得られる。

15

本発明のフォトリジスト材料の構成要素である重合体の含有率は、それ自身を含む全構成成分100重量部に対して通常60～99.8重量部、好ましくは70～99重量部である。

20

また本発明に用いる光酸発生剤は、400nm以下、好ましくは180nm～220nmの範囲の光照射により酸を発生する光酸発生剤であることが望ましく、なおかつ先に示した本発明における重合体等との混合物が有機溶

媒に十分に溶解し、かつその溶液がスピンコートなどの製膜法で均一な塗布膜が形成可能なものであれば、いかなる光酸発生剤でもよい。また、単独でも、2種以上を混合して用いてもよい。

- 使用可能な光酸発生剤の例としては、例えば、ジャーナル・オブ・ジ・オーガニック・ケミストリー(Journal of the Organic Chemistry) 43巻、15号、3055頁～3058頁(1978年)に記載されているJ. V. クリベロ(J. V. Crivello)らのトリフェニルスルホニウム塩誘導体、およびそれに代表される他のオニウム塩(例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩などの化合物)や、2、6-ジニトロベンジルエステル類[O. ナラマス(O. Nalamasu)ら、SPIE プロシーディング、1262巻、32頁(1990年)]、1、2、3-トリ(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン[タクミ ウエノら、プロシーディング・オブ・PME'89、講談社、413～424頁(1990年)]、特開平5-134416号公報で開示されたスルホサクシンイミドなどがある。光酸発生剤の含有率は、それ自身を含む全構成成分100重量部に対して通常0.2～1.5重量部、好ましくは1～10重量部である。

- この含有率が0.2重量部未満では本発明の感度が著るしく低下し、パターンの形成が困難になる。また、1.5重量部を越えると、均一な塗布膜の形成が困難となり、さらに現像後に残さ(スカム)が発生し易くなる等の問題を生ずる。

- 本発明に用いる多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、グリセロール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,2,4-ブタントリオール、1,2-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール、1,5-ヘキサンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,5-ヘキサンジ

ール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、
 1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、
 1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 3, 5-シクロヘキサントリメ
 5 タノール、1, 2-シクロペンタンジオール、1, 3-シクロペンタンジオ
 ール、1, 2-シクロオクタンジオール、1, 5-シクロオクタンジオール、
 トリシクロデカンジメタノール、2, 3-ノルボルナンジオール、2 (3)
 -ヒドロキシ-5, 6-ビス (ヒドロキシメチル) ノルボルナン、2, 3-
 ジヒドロキシ-5 (6) -ヒドロキシメチルノルボルナン、1, 4-アンヒ
 ドロエリトリオール、L-アラビノース、L-アラビトール、D-セロビオ
 10 ース、セルロース、1, 5-デカリンジオール、グルコース、ガラクトース、
 ラクトース、マルトース、マンノース、マンニトール、トリス (2-ヒドロ
 キシエチル) イソシアヌレート等が挙げられるがこれらだけに限定されるも
 のではない。多価アルコールの含有率はそれ自身を含む全構成成分100重
 量部に対して通常1~40重量部、好ましくは5~30重量部である。また
 15 単独でも2種以上混合してもよい。

本発明のフォトレジスト材料は、使用に際して全構成成分の濃度が5~4
 0重量%となるように溶剤に溶解した後、フィルターでろ過することにより
 調製される。用いる溶剤として好ましいものは、樹脂、光酸発生剤、多価ア
 ルコールからなる成分が十分に溶解し、かつその溶液がスピンコート法など
 20 の方法で均一な塗布膜が形成可能な有機溶媒であればいかなる溶媒でもよい。
 また、単独でも2種類以上を混合して用いても良い。

具体的には、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブ
 チルアルコール、tert-ブチルアルコール、メチルセロソルブアセテ
 ート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテ
 25 ルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-メトキシブチル、酢酸2
 -エトキシエチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシブ

ロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、N-メチル-2-ピ
ロリジノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノール、
メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチル
エーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレング
5 リコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテ
ル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメ
チルエーテルなどが挙げられるが、もちろんこれらだけに限定されるもので
はない。

さらに本発明のレジスト材料には、必要に応じて、界面活性剤、色素、塩
10 基性添加剤、安定剤、塗布性改良剤、染料などの他の成分を添加しても構わ
ない。

また本発明は、上記フォトレジスト材料を使用して、被加工基板上にフォ
トレジストのポジティブまたはネガティブパターンを形成する方法も提供す
る。本発明のネガティブパターン形成の方法を図1に示す。まず、図1 (A)
15 に示すように、本発明のネガティブフォトレジスト材料を被加工基板1上に
塗布し、そして60～170℃で、30～240秒間、ホットプレート等の
加熱手段を用いてプリベーク処理することでレジスト膜2を形成する。次に、
図1 (B) に示すように、レジスト膜2を露光装置を用いて選択的に露光す
る。そして露光後、レジスト膜2を加熱処理する。その結果、露光領域では、
20 エポキシ基が、光酸発生剤から発生した酸の作用により開環重合反応を起こ
し、図1 (C) に示すように樹脂の架橋が起こる。また多価アルコールを添
加したフォトレジスト材料を用いた場合、露光領域では、エポキシ基は酸の
作用によりエポキシ基同士だけでなく多価アルコールとも反応するため、多
価アルコールを添加しない場合に比べ樹脂の架橋は促進される。そして最後
25 に図1 (D) に示すようにテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)
水溶液等のアルカリ現像液により、レジスト膜2の未露光部が選択的に

溶解除去され、ネガティブパターンが形成される。

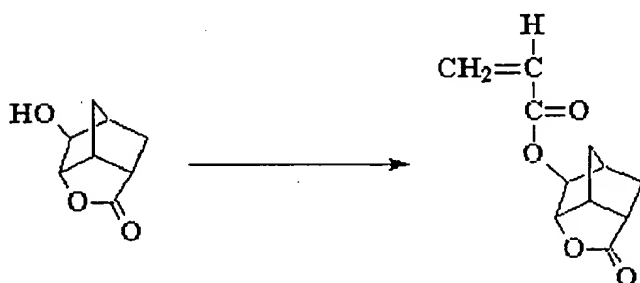
本発明のフォトレジスト材料は220nm以下の光の透明性が高く、ドライエッチング耐性が高く新しいフォトレジスト材料として利用できる。さらに本発明のフォトレジスト材料をフォトリソグラフィ工程に用いることで、

5 パターン形成が可能となる。

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

実施例 1

5-Acryloyloxy-2,6-norbornanecarbolactone (一般式(1)において、 R^1 、
10 R^2 が水素原子であるアクリレート) の合成。

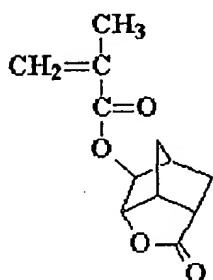


5-Hydroxy-2,6-norbornanecarbolactone (H. B. Henbestら、J. Chem. Soc., 221—226頁(1959年)) 10g (0.065
15 3mol)、N,N-ジメチルアニリン9.49g、フェノチアジン20mgを乾燥THF60mlに溶解し氷冷する。そこに塩化アクリロイル6.5gを乾燥THF10mlに溶解したものを滴下する。氷冷下2時間、室温で3時間攪拌した後、濾液を減圧下濃縮する。残さにエーテル250mlを加え、0.5N塩酸200ml、飽和食塩水、3%NaHCO₃水溶液200ml、
20 飽和食塩水、水の順に洗浄する。エーテル層をMgSO₄で乾燥後、エーテルを減圧下留去し、析出した白色結晶をヘキサン80ml×2で洗浄するこ

とで目的物を 5.38 g 得た (白色固体、収率 40%)。融点: 96°C; ^1H -NMR (CDCl_3) δ 1.66 (1H, d)、1.78 (1H, d)、1.99–2.11 (2H, m)、2.53–2.62 (2H, m)、3.18–3.25 (1H, m)、4.59 (1H, d)、4.64 (1H, s)、5.89 (1H, dd)、6.11 (1H, dd)、6.43 (1H, dd); IR (KBr) 2880, 2980 ($\nu \text{C-H}$)、1712, 1773 ($\nu \text{C=O}$)、1618, 1630 ($\nu \text{C=C}$)、1186, 1205 ($\nu \text{C-O}$) cm^{-1}

実施例 2

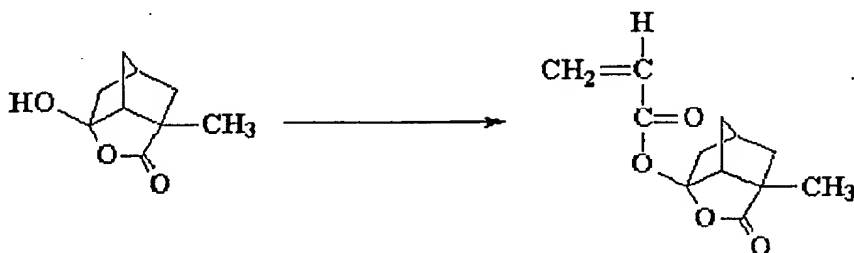
5-Methacryloyloxy-2,6-norbornanecarbolactone (一般式 (1) において、
10 R^1 がメチル基、 R^2 が水素原子であるメタクリレート) の合成。



塩化アクリロイルに代えてメタクリロイルクロリドを用いた以外は実施例
1と同様にして合成した (収率 20%)。 ^1H -NMR (CDCl_3) δ 1.6
15 2 (1H, d)、1.75 (1H, d)、1.92 (3H, s)、1.95–2.16 (2H, m)、2.53–2.66 (2H, m)、3.20–3.28 (1H, m)、4.59 (1H, d)、4.65 (1H, s)、5.62 (1H, dd)、6.10 (1H, dd); IR (KBr) 2880, 2982 ($\nu \text{C-H}$)、1715, 1780 ($\nu \text{C=O}$)、1630 ($\nu \text{C=C}$)、1156, 1178 (ν
20 C-O) cm^{-1}

実施例 3

2-Methyl-6-acryloyloxy-2,6-norbornanecarbolactone (一般式 (1) において、 R^1 が水素原子、 R^2 がメチル基であるアクリレート) の合成。

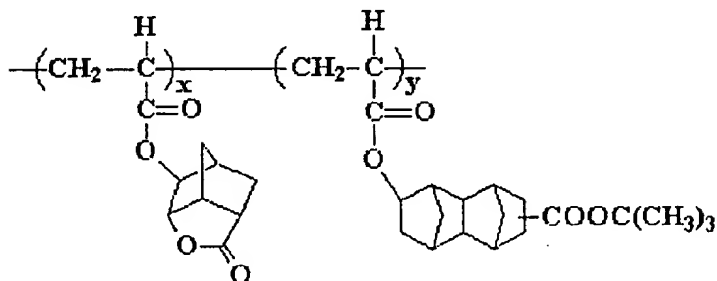


- 5 5-Hydroxy-2,6-norbornanecarbolactone に代えて 6-hydroxy-2,6-norbornane-carbolactone (S. Beckmannら、Chem. Ber. 94 巻、48-58 頁 (1961 年)) を用いた以外は 実施例 1 と同様にして合成した (収率 30%)。IR (KBr) 2880, 2982 (ν C-H)、1716, 1774 (ν C=O)、1619, 1629 (ν C=C)、1188, 1208 (ν C-O) cm^{-1} 。
- 10

実施例 4

下記構造の重合体 (一般式 (2) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 が水素原子、 R^4 が *t*-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデシル基、 $x = 0.7$ 、 $y = 0.3$ 、 $z = 0$) の合成。

15



還流管を付けた 100 ml ナスフラスコ中、実施例 1 で得たアクリレート
 2. 5 g と α -ブトキシカルボニルテトラシクロデシルアクリレート 1.
 71 g を乾燥テトラヒドロフラン 23 ml に溶解し、そこに AIBN 113
 mg ($3.0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$) を加え、アルゴン雰囲気下 60 ~ 65 °C で攪拌す
 5 る。2 時間後放冷し、反応混合物をメタノール 400 ml に注ぎ、析出した
 沈殿を濾別する。さらにもう一度再沈精製を行うことにより目的物を 1.9
 8 g 得た (収率 47%)。この時の共重合比は $^1\text{H-NMR}$ の積分比から 70 :
 30 であった ($x = 0.7$ 、 $y = 0.3$)。GPC 分析による重量平均分子量
 (M_w) は 10800 (ポリスチレン換算)、分散度 (M_w/M_n) は 1.8
 10 8 であった。

実施例 5、6

モノマーの仕込み比を変えた以外は実施例 4 と同様にして重合した。表 4
 にモノマーの仕込み比、重合体の共重合比 (x/y)、得られた共重合体の重
 量平均分子量を示す。

表 4

	仕込み比	x/y	重量平均分子量
実施例 5	0.5/0.5	0.49/0.51	13300
実施例 6	0.35/0.65	0.35/0.65	11500

実施例 7、8

AIBN の量 (濃度) を変えた以外は実施例 4 と同様にして重合した。表
 20 5 に重合体の共重合比 (x/y)、得られた重合体の重量平均分子量等を示す。

表 5

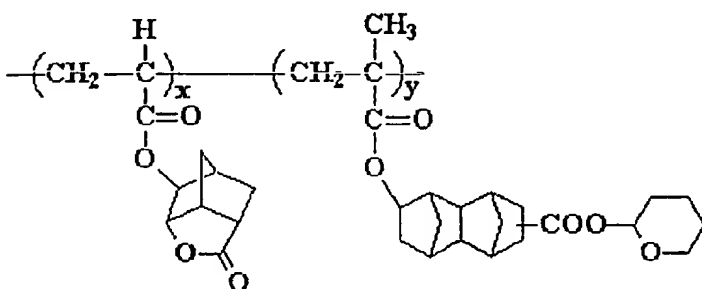
	AIB 濃度	x/y	重量平均分子量
実施例 7	$5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$	0.7/0.3	15400

実施例 8	70mmol · l ⁻¹	0.69/0.31	3200
-------	--------------------------	-----------	------

実施例 9

下記構造の重合体（一般式（2）において、R¹、R²が水素原子、R³がメチル基、R⁴がテトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロ

5 [4.4.0.1^{2,6}.1^{7,10}] ドデシル基、x = 0.7、y = 0.3、z = 0）の合成。

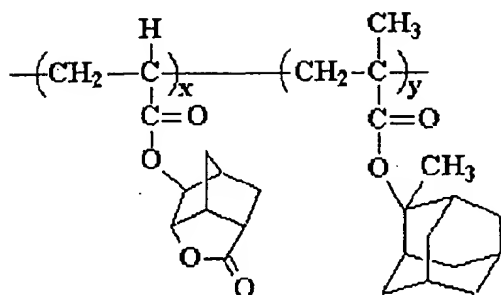


10 1-ブトキシカルボニルテトラシクロドデシルアクリレートに代えて、テトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロドデシルメタクリレートを用いた以外は実施例 4 と同様にして合成した。収率 52%、Mw = 12000、Mw/Mn = 1.75。

実施例 10

下記構造の重合体（一般式（2）において、R¹、R²が水素原子、R³がメチル基、R⁴が2-メチル-2-アダマンチル基、x = 0.7、y = 0.

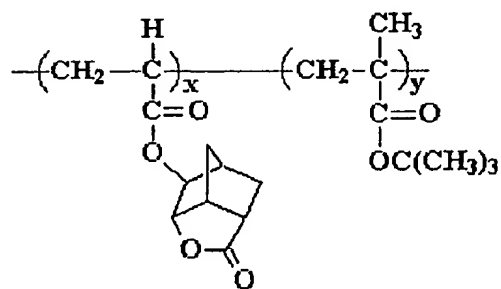
15 3、z = 0）の合成。



t-ブトキシカルボニルテトラシクロドデシルアクリレートに代えて、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートを用いた以外は 実施例 4 と同様に合成した。収率 42%、 $M_w = 9500$ 、 $M_w/M_n = 1.96$

5 実施例 11

下記構造の重合体（一般式（2）において、 R^1 、 R^2 が水素原子、 R^3 がメチル基、 R^4 が t-ブチルメタクリレート、 $x = 0.7$ 、 $y = 0.3$ 、 $z = 0$ ）の合成。



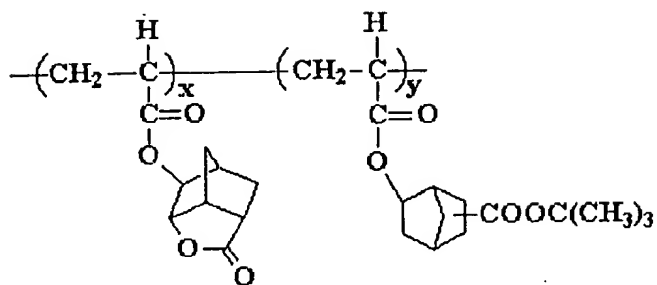
10

t-ブトキシカルボニルテトラシクロドデシルアクリレートに代えて、t-ブチルメタクリレートを用いた以外は実施例 4 と同様に合成した。収率 60%、 $M_w = 8400$ 、 $M_w/M_n = 1.74$

実施例 12

15 下記構造の重合体（一般式（2）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 が水素原子、

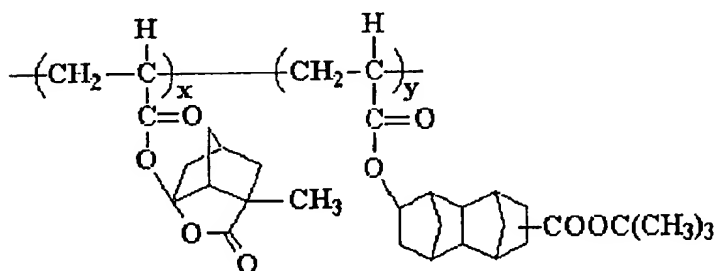
R^4 が t -ブトキシカルボニルノルボルニル基、 $x = 0.7$ 、 $y = 0.3$ 、 $z = 0$ ）の合成。



- 5 t -ブトキシカルボニルテトラシクロドデシルアクリレートに代えて、 t -ブトキシカルボニルノルボルニルアクリレートを用いた以外は実施例 4 と同様に合成した。収率 44%、 $M_w = 9100$ 、 $M_w/M_n = 1.72$

実施例 13

- 下記構造の重合体（一般式（2）において、 R^1 、 R^3 が水素原子、 R^2 がメチル基、 R^4 が t -ブトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,6}.1^{7,10}] ド
- 10 デシル基、 $x = 0.7$ 、 $y = 0.3$ 、 $z = 0$ ）の合成。

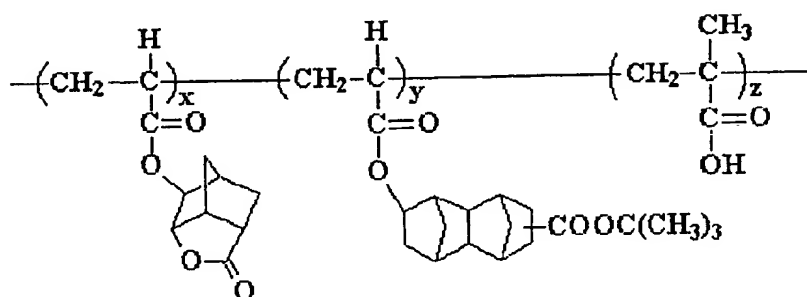


- 実施例 1 で得たアクリレートに代えて、実施例 3 で得たアクリレートを用
- 15 いた以外は実施例 4 と同様に合成した。収率 60%、 $M_w = 11300$ 、 $M_w/M_n = 1.88$ 。

实施例 14

下記構造の重合体（一般式（2）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 が水素原子、 R^4 が α -ブトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデシル基、 R^5 がメチル基、 R^6 が水素原子、 $x = 0.6$ 、 $y = 0.3$ 、 $z = 0.1$ ）の

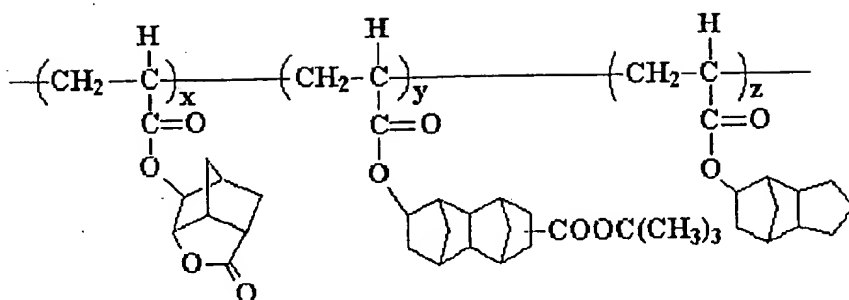
5 合成。



10 還流管を付けた 100 ml ナスフラスコ中、実施例 1 で得たアクリレート 3 g と t-ブトキシカルボニルテトラシクロドデシルアクリレート 2.39 g、
メタクリル酸 0.207 g を乾燥テトラヒドロフラン 30 ml に溶解し、そ
こに AIBN 147 mg ($3.0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ 加え、アルゴン雰囲気下 60
~ 65 °C で攪拌する。2 時間後放冷し、反応混合物をメタノール 500 ml
に注ぎ、析出した沈殿を濾別する。さらにもう一度再沈精製を行うことによ
り目的物を 2.35 g 得た (収率 42%)。この時の共重合比は $^1\text{H-NMR}$
15 の積分比から 60 : 30 : 10 であった ($x = 0.6$ 、 $y = 0.3$ 、 $z = 0.1$)。 $M_w = 9700$ 、 $M_w/M_n = 1.74$ 。

实施例 15

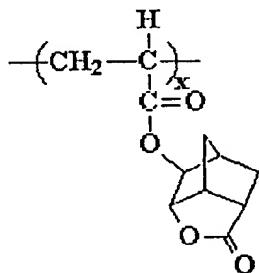
下記構造の重合体（一般式（2）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 が水素原子、 R^4 が α -ブトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデシル基、 R^6 がトリシクロデシル基、 $x = 0.6$ 、 $y = 0.3$ 、 $z = 0.1$ ）の合成。



メタクリル酸に代えてトリシクロデシルアクリレート（日立化成工業（株）製、商品名 F A - 5 1 3 A）を用いた以外は実施例 1 4 と同様にして合成した。収率 5 7 %、 $M_w = 13700$ 、 $M_w/M_n = 2.13$

5 実施例 1 6

下記構造の重合体（一般式（2）において、 R^1 、 R^2 が水素原子基、 $x = 1$ 、 $y = z = 0$ ）の合成。

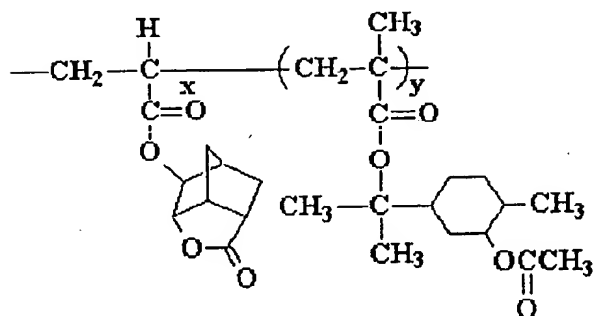


- 10 還流管を付けた 50 ml ナスフラスコ中、実施例 1 で得たアクリレート 3 g を乾燥テトラヒドロフラン 16 ml に溶解し、そこに AIBN 79 mg ($3.0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$) を加え、アルゴン雰囲気下 60 ~ 65 °C で攪拌する。1 時間後放冷し、反応混合物をメタノール 200 ml に注ぎ、析出した沈殿を濾別する。さらにもう一度再沈精製を行うことにより目的物を 1.8 g 得た
- 15 (収率 60%)。

$M_w = 7100$ 、 $M_w/M_n = 2.05$ 。

実施例 17

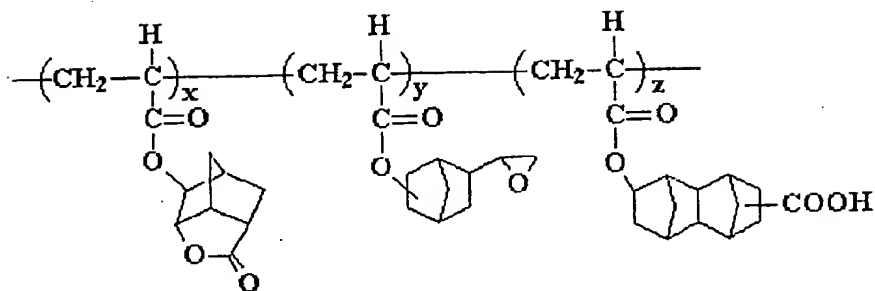
下記構造の重合体（一般式（2）において、 R^1 、 R^2 が水素原子、 R^3 がメチル基、 R^4 が 2-アセトキシメンチル基、 $x = 0.7$ 、 $y = 0.3$ 、 $z = 0$ ）の合成。



t-ブトキシカルボニルテトラシクロドデシルアクリレートに代えて、2-アセトキシメンチルメタクリレート（特願平08-335603号記載）を用いた以外は実施例4と同様にして合成した。収率52%、 $M_w = 8600$ 、 $M_w/M_n = 1.77$ 。

実施例 18

下記構造の重合体（一般式（2）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 が水素原子、 R^4 がエポキシエチルノルボルニル基、 R^6 がカルボキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,6}.1^{7,10}]ドデシル基、 $x = 0.2$ 、 $y = 0.47$ 、 $z = 0.33$ ）



5 還流管を付けた 100 ml ナスフラスコ中、実施例 1 で得たアクリレート
 2 g とエポキシエチルノルボルニルアクリレート 4.7 g、カルボキシテ
 ラシクロドデシルアクリレート 4.38 g を乾燥テトラヒドロフラン 60 ml
 1 に溶解し、そこに AIBN 295 mg (モノマー/AIBN = 28/1)
 を加え、アルゴン雰囲気下 60 ~ 65 °C で攪拌する。2 時間後放冷し、反応
 混合物をヘキサン/トルエン (2/1) 混合液 900 ml に注ぎ、析出した
 沈殿を濾別する。更にもう一度再沈精製を行うことにより目的物を 5.69
 g 得た (収率 51%)。また、この時の共重合比は ¹H-NMR の積分比から
 10 20 : 47 : 33 であった (x = 0.2、y = 0.47、z = 0.33)。ま
 た GPC 分析により重量平均分子量 (M_w) は 8600 (ポリスチレン換算)、
 分散度 (M_w/M_n) は 1.45 であった。

実施例 19、20

実施例 18 と同様に、但しモノマーの仕込み比を変えて重合した。以下の表
 15 6 にモノマーの仕込み比、重合体の共重合比 (x/y/z)、重量平均分子量
 を示す。

表 6

	仕込み比	x/y/z	重量平均分子量
実施例 19	0.1/0.65/0.25	0.1/0.66/0.24	7900
実施例 20	0.4/0.4/0.2	0.4/0.42/0.18	8300

実施例 2 1、2 2

実施例 1 8 と同様に、但し A I B N の量（モノマー／A I B N）を変えて重合した。以下の表 7 に重合体の共重合比、重量平均分子量を示す。

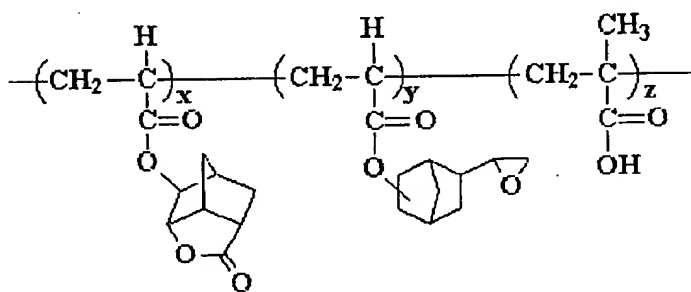
5

表 7

	モノマー／AIBN	x / y / z	重量平均分子量
実施例 2 1	50/1	0.21/0.46/0.33	14300
実施例 2 2	200/1	0.2/0.48/0.32	36000

実施例 2 3

- 10 下記構造の重合体（一般式（2）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 が水素原子、 R^4 がエポキシエチルノルボルニル基、 R^5 がメチル基、 R^6 が水素原子、 $x = 0.2$ 、 $y = 0.47$ 、 $z = 0.33$ ）の合成。

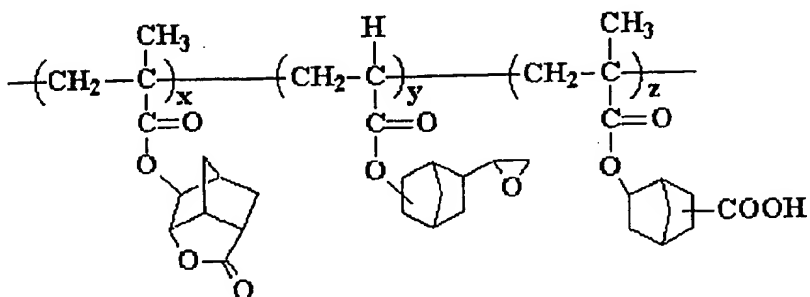


- 15 実施例 1 8 と同様に、但しカルボキシテトラシクロデシルアクリレートに代えて、メタクリル酸を用いて合成した。収率 61%、 $M_w = 10800$ 、 $M_w/M_n = 1.55$

実施例 2 4

下記構造の重合体（一般式（2）において、 R^1 、 R^5 がメチル基、 R^2 、 R^3 が

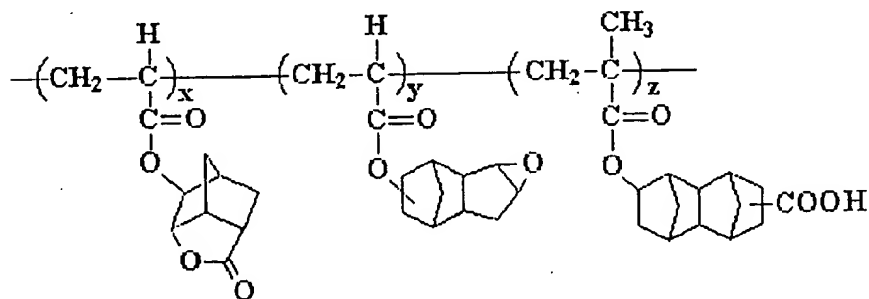
水素原子、 R^4 がエポキシエチルノルボルニル基、 R^6 がカルボキシノルボルニル基、 $x = 0.2$ 、 $y = 0.47$ 、 $z = 0.33$)



- 5 実施例 18 と同様に、但し実施例 1 で得たモノマーの代わりに実施例 2 で得たモノマーを、またカルボキシテトラシクロドデシルアクリレートに代えて、カルボキシノルボルニルメタクリレートを用いて合成した。収率 53%、 $M_w = 16300$ 、 $M_w/M_n = 1.4$

実施例 25

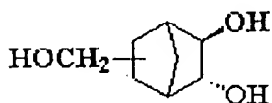
- 10 下記構造の重合体（一般式 (2)）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 が水素原子、 R^4 が 3,4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、 R^5 がメチル基、 R^6 がカルボキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシル基、 $x = 0.2$ 、 $y = 0.47$ 、 $z = 0.33$) の合成。



施例 18 と同様に、但しエポキシエチルノルボルニルアクリレートに代えて 3, 4-エポキシトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デシルアクリレートを、カルボキシテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデシルアクリレートに代えてカルボキシテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデシルメタクリレートを用いて合成した。収率 46%、 $M_w = 17000$ 、 $M_w/M_n = 1.5$

実施例 26

下記構造の多価アルコール（2, 3-ジヒドロキシー 5 (6)-ヒドロキシメチルノルボルナン）の合成。



10

2-ヒドロキシメチル-5-ノルボルネン 11 g をピリジン 21 ml に溶解し、そこに無水酢酸 11 ml を滴下し、室温で 12 時間攪拌する。反応混合物を水 100 ml に注ぎ、有機層を酢酸エチル 100 ml で抽出する。そして有機層を 0.5 N 塩酸、3% 炭酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄する。硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下酢酸エチルを留去することで 2-アセトキシ-5-ノルボルネンを 13 g 得た。次に 90% ぎ酸 50 ml と 30% 過酸化水素水 13 ml の混合物に氷冷下 2-アセトキシ-5-ノルボルネン 13 g を滴下し、さらに室温で 12 時間攪拌する。減圧下ぎ酸を留去し、残さにメタノール 30 ml と水酸化ナトリウム 13 g、水 25 ml を加え 45 ~ 50℃ で 1 時間反応させる。放冷後酢酸エチル 100 ml で有機層を抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥する。減圧下溶媒を留去することで 2, 3-ジヒドロキシー 5 (6)-ヒドロキシメチルノルボルナンを 5 g 得た。IR (KBr) 3380 (ν O-H)、2950, 2860 (ν C-H)、1050 (ν C-O) cm^{-1}

20

実施例 27

(重合体のエッチング耐性の評価 1)

実施例 5 で得た重合体 (樹脂) 2 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 10 g に溶解し、次いで 0.2 μ m のテフロンフィルターを用いてろ過した。次に 3 インチシリコン基板上にスピンコート塗布し、90℃、60 秒間ホットプレート上でベーキングを行い、膜厚 0.7 μ m の薄膜を形成した。得られた膜を日電アネルバ製 DEM451 リアクティブイオンエッチング (RIE) 装置を用いて CF_4 ガスに対するエッチング速度を測定した (エッチング条件: Power = 100 W、圧力 = 5 Pa、ガス流量 = 30 sccm)。その結果を表 8 に示す。同様にして、実施例 15 で得た重合体 (樹脂) についてもエッチング速度を測定した。比較例としてノボラックレジスト (住友化学社製 PF1-15A)、KrF レジストのベース樹脂として使用されているポリ (p-ビニルフェノール)、および分子構造に有橋環式炭化水素基も持たない樹脂であるポリ (メチルメタクリレート) 塗布膜の結果も示す。なおエッチング速度はノボラックレジストに対して規格化した。

表 8

	エッチング速度 (相対比)
実施例 5	1.15
実施例 15	1.15
ポリ (メチルメタクリレート)	1.9
ポリ (p-ビニルフェノール)	1.2
ノボラックレジスト (PF1-15A)	1

上記の結果から、本発明の重合体 (樹脂) は CF_4 ガスに対するエッチング速度が遅く、ドライエッチング耐性に優れていることが示された。

実施例 28

(重合体の透明性の評価 1)

実施例 5 で得た重合体 (樹脂) 2.5 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 10 g に溶解し、次いで 0.2 μ m のテフロンフィルターを用い濾過した。次に 3 インチ石英基板上にスピンコート塗布し、90℃、
5 60 秒間ホットプレート上でベーキングを行い、膜厚 1 μ m の薄膜を形成した。この薄膜について、紫外可視分光光度系を用いて ArF エキシマレーザ光の中心波長である 193.4 nm における透過率を測定した。同様にして、実施例 15 で得た重合体 (樹脂) についても測定した。

透過率は実施例 5 で得た重合体が 54%/ μ m、実施例 15 の重合体が 55%
10 / μ m であった。この結果から、本発明の重合体は、単層レジストとして利用可能な透明性を示すことを確認できた。

実施例 29

(重合体を用いたレジストのパターニング評価 1)

下記の組成からなるレジストを調製した。

15 (a) 重合体 (実施例 5) : 2 g

(b) 光酸発生剤 (トリフェニルスルホニウムトリフレート (TPS)) : 0.02 g

(c) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート : 11.5 g

上記混合物を 0.2 μ m のテフロンフィルターを用いてろ過し、レジストを
20 調製した。4 インチシリコン基板上に上記レジストをスピンコート塗布し、130℃1 分間ホットプレート上でベークし、膜厚 0.4 μ m の薄膜を形成した。そして窒素で充分パージされた密着型露光実験機中に成膜したウェハを静置した。石英板上にクロムでパターンを描いたマスクをレジスト膜上に密着させ、そのマスクを通して ArF エキシマレーザ光を照射した。その後すぐさま 110℃、60 秒間ホットプレート上でベークし、液温 23℃の
25 2.38% TMAH 水溶液で 60 秒間浸漬法による現像をおこない、続けて 6

0 秒間純水でリンス処理をそれぞれおこなった。この結果、レジスト膜の露光部分のみが現像液に溶解除去されポジ型のパターンが得られた。同様にして実施例 15 で得た重合体を用いたレジストについても同様に評価した。表 9 に感度、および解像度の結果を示す。

5

表 9

	解像度 ($\mu\text{m L/S}$)	感度 (mJ/cm^2)
実施例 5 の重合体を含有するレジスト	0.19	6.5
実施例 15 の重合体を含有するレジスト	0.2	7

以上の結果から、本発明の重合体を用いたフォトリソ材料は優れた解像特性を有することが分かった。またパターン剥がれなどの現象がなかった

10 ことから、基板密着性にも優れていることが確認できた。

実施例 30

(重合体のエッチング耐性の評価 2)

実施例 18 で得た樹脂 2 g を乳酸エチル 10 g に溶解し、次いで $0.2\ \mu\text{m}$ のテフロンフィルターを用いてろ過した。次に 3 インチシリコン基板上にスピンコート塗布し、 90°C 、60 秒間ホットプレート上でベーキングを行い、膜厚 $0.7\ \mu\text{m}$ の薄膜を形成した。得られた膜を日電アネルバ製 DEM451 リアクティブイオンエッチング (RIE) 装置を用いて CF_4 ガスに対するエッチング速度を測定した (エッチング条件: Power = 100 W、圧力 = 5 Pa、ガス流量 = 30 sccm)。その結果を表 10 に示す。同様にして、

20 実施例 25 で得た樹脂についてもエッチング速度を測定した。比較例としてノボラックレジスト (住友化学社製 PFI-15A)、KrF レジストのベース樹脂として使用されているポリ (p-ビニルフェノール)、および分子構造に有橋環式炭化水素基も持たない樹脂であるポリ (メチルメタクリレート)

塗布膜の結果も示す。なおエッチング速度はノボラックレジストに対して規格化した。

表 10

	エッチング速度 (相対比)
実施例 18	1.1
実施例 25	1.05
ポリ (メチルメタクリレート)	1.9
ポリ (p-ビニルフェノール)	1.2
ノボラックレジスト (PFI-15A)	1

5

上記の結果から、本発明で用いた樹脂は CF_4 ガスに対するエッチング速度が遅く、ドライエッチング耐性に優れていることが示された。

実施例 31

(重合体の透明性の評価 2)

- 10 実施例 18 で得た樹脂 2.5 g を乳酸エチル 10 g に溶解し、次いで 0.2 μm のテフロンフィルターを用い濾過した。次に 3 インチ石英基板上にスピ
ンコート塗布し、90℃、60 秒間ホットプレート上でベーキングを行い、
膜厚 1 μm の薄膜を形成した。この薄膜について、紫外可視分光光度計を用
いて ArF エキシマレーザ光の中心波長である 193.4 nm における透過率
15 を測定した。同様にして、実施例 25 で得た樹脂についても測定した。

その結果、透過率は実施例 18 で得た重合体が 53%/ μm 、実施例 25 の
重合体が 57%/ μm であった。この結果から、本発明の重合体は、単層レ
ジストとして利用可能な透明性を示すことを確認できた。

実施例 32

- 20 (重合体を用いたレジストのパターニング評価 2)

下記の組成からなるレジスト溶液を調製した。

(a) 重合体 (実施例 18) : 2 g

(b) 光酸発生剤 (トリフェニルスルホニウムトリフレート) : 0.04 g

(c) 乳酸エチル : 11.5 g

- 上記混合物を 0.2 μ m のテフロンフィルターを用いてろ過し、レジスト
 5 溶液を調製した。4 インチシリコン基板上に上記レジスト溶液をスピンコー
 ト塗布し、80℃1 分間ホットプレート上でベークし、膜厚 0.4 μ m の薄
 膜を形成した。そして窒素で充分パージされた密着型露光実験機中に成膜し
 たウェハーを静置した。石英板上にクロムでパターンを描いたマスクをレジ
 スト膜上に密着させ、そのマスクを通して ArF エキシマレーザ光を照射し
 10 た。その後すぐさま 130℃、60 秒間ホットプレート上でベークし、液温
 23℃の 2.38% TMAH 水溶液で 60 秒間浸漬法による現像をおこない、
 続けて 20 秒間純水でリンス処理をそれぞれおこなった。この結果、レジス
 ト膜の未露光部分のみが現像液に溶解除去されネガ型のパターンが得られた。
 同様にして実施例 25 で得た重合体を用いたレジストについても評価した。
 15 表 11 に感度、および解像度の結果を示す。

表 11

	解像度 (μ m L/S)	感度 (mJ/cm ²)
実施例 18 の樹脂を 含有するレジスト	0.25	32
実施例 25 の樹脂を 含有するレジスト	0.24	28

実施例 33

- 20 (重合体を用いたレジストのパターニング評価 3)

下記の組成からなるレジストを調製した。

(a) 重合体 (実施例 18) : 2 g

(b) 多価アルコール (実施例 26) : 0.3 g

(c) 光酸発生剤 (トリフェニルスルホニウムトリフレート) : 0.04 g

(d) 乳酸エチル : 11.5 g

実施例 32 と同様に、露光、ベーク、現像処理を行い、パターンニング評価した。同様にして多価アルコールとしてトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカンジメタ

5 ノール (東京化成工業 (株) 製) を添加したレジストについても評価した。

表 12 に感度、および解像度の結果を示す。

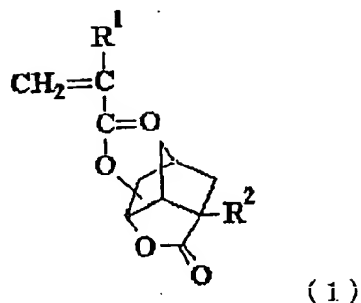
表 12

	解像度 ($\mu\text{m L} / \text{S}$)	感度 (mJ / cm^2)
実施例 26 の多価アルコールを含有するレジスト	0.19	6.8
多価アルコールとしてトリシクロデカンジメタノールを含有するレジスト	0.20	9.4

10 以上実施例 32、及び実施例 33 の結果から、本発明のネガティブフォトリソレジスト材料は、優れた解像特性を有することが分かった。またパターン剥がれなどの現象がなかったことから、基板密着性にも優れていることが確認できた。さらに多価アルコールを添加することで、解像度、及び感度が向上することも明らかとなった。

請求の範囲

1. 一般式 (1) で表される (メタ) アクリレート誘導体。

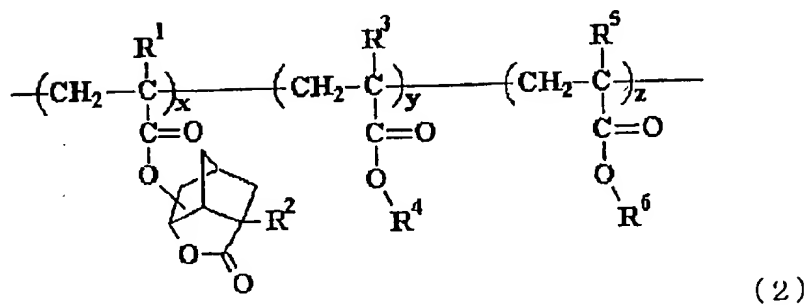


- 5 (上式において、 R^1 、 R^2 は水素原子、またはメチル基を表す。)

2. 請求項 1 記載の (メタ) アクリレート誘導体同士を重合、または請求項 1 記載の (メタ) アクリレート誘導体と他の重合性化合物とを共重合させて成ることを特徴とする重合体。

10

3. 前記重合体が 一般式 (2) で示され、重量平均分子量が 2000 ~ 200000 である請求項 2 記載の重合体。



- 15 上式において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 は水素原子またはメチル基、 R^4 は酸

により分解する基、酸により分解する基を有する炭素数 7 ～ 13 の有橋環式炭化水素基、カルボキシル基を有する炭素数 7 ～ 13 の有橋環式炭化水素基、またはエポキシ基を有する炭素数 3 ～ 13 の炭化水素基、 R^6 は水素原子、炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基、またはカルボキシル基を有する炭素数 7 ～ 13 の有橋炭化水素基を表す。 x 、 y 、 z はそれぞれ $x + y + z = 1$ 、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ を満たす任意の数である。)

4. 請求項 2 に記載の重合体、及び露光により酸を発生する光酸発生剤を少なくとも含有することを特徴とするフォトレジスト材料。

10

5. 請求項 3 に記載の重合体、および露光により酸を発生する光酸発生剤を少なくとも含有することを特徴とするフォトレジスト材料。

6. 前記材料にさらに多価アルコールを含有する請求項 4 記載のフォトレジスト材料。

15

7. 前記材料にさらに多価アルコールを含有する請求項 5 記載のフォトレジスト材料。

20

8. 請求項 2 記載の重合体の 1 以上を 70 ～ 99.8 重量%、及び露光により酸を発生する光酸発生剤を 0.2 ～ 30 重量%含有するフォトレジスト組成物。

9. 請求項 3 記載の重合体の 1 以上を 70 ～ 99.8 重量%、及び露光により酸を発生する光酸発生剤を 0.2 ～ 30 重量%含有するフォトレジスト組成物。

25

10. 請求項 4 記載のフォトリジスト材料を被加工基板上に塗布する工程、180～220nm以下の波長の光で露光する工程、ベークを行う工程、及び現像を行う工程を少なくとも含むことを特徴とするパターン形成方法。

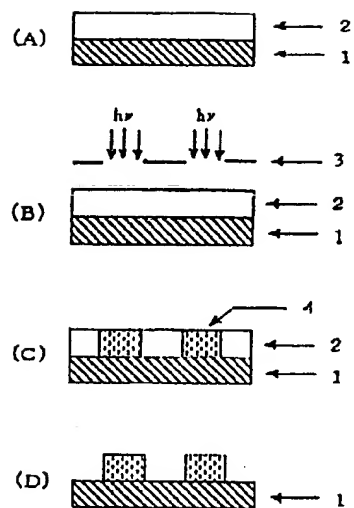
11. 請求項 5 に記載のフォトリジスト材料を被加工基板上に塗布する工程、180～220nmの波長の光で露光する工程、ベークを行う工程、及び現像を行う工程を少なくとも含有することを特徴とするパターン形成方法。

12. 露光光がArFエキシマレーザ光である請求項 10 記載のパターン形成方法。

13. 露光光がArFエキシマレーザ光である請求項 11 記載のパターン形成方法。

図面

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03580

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C07D307/77, C08F220/28, G03F7/039, 7/004

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C07D307/77, C08F220/28, G03F7/039, 7/004

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 7-234511, A (Fujitsu Ltd.), 5 September, 1995 (05. 09. 95) & EP, 663616, A2	1-13
A	JP, 8-259626, A (NEC Corp.), 8 October, 1996 (08. 10. 96) & US, 5665518, A	1-13
A	JP, 10-171122, A (NEC Corp.), 26 June, 1998 (26. 06. 98) (Family: none)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 September, 1999 (24. 09. 99)

Date of mailing of the international search report
5 October, 1999 (05. 10. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C07D307/77, C08F220/28, G03F7/039, 7/004

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C07D307/77, C08F220/28, G03F7/039, 7/004

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 7-234511, A (富士通株式会社) 5. 9月. 1995 (05. 09. 95) & EP, 663616, A2	1-13
A	J P, 8-259626, A (日本電気株式会社) 8. 10月. 1996 (08. 10. 96) & US, 5665518, A	1-13
A	J P, 10-171122, A (日本電気株式会社) 26. 6月. 1998 (26. 06. 98) (ファミリーなし)	1-13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 09. 99

国際調査報告の発送日

05.10.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 淳子

4 P

8115

電話番号 03-3581-1101 内線 3492